

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>C02F 1/46, 9/00, C14C 3/32, C01G 37/14</b>		<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/59833</b>
		(43) Date de publication internationale: 12 octobre 2000 (12.10.00)	
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00821		(81) Etats désignés: BG, MA, RO, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international: 31 mars 2000 (31.03.00)			
(30) Données relatives à la priorité: 99/04085 1er avril 1999 (01.04.99) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CNAM - CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS [FR/FR]; 292, rue Saint Martin, F-75003 Paris (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FAUVARQUE, Jean-François [FR/FR]; 6, rue Joseph Bara, F-75006 Paris (FR). CATONNE, Jean-Claude [FR/FR]; 3, avenue Guibert, F-78170 La Celle-Saint-Cloud (FR). LALLEVE, Gérard [FR/FR]; 6, avenue Charles de Gaulle, F-78320 La Mesnil-Saint-Denis (FR).			
(74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).			
(54) Title: METHOD FOR ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF EFFLUENTS, ESPECIALLY EFFLUENTS FROM LEATHER TANNERIES, COMPRISING CHROMIUM SALTS			
(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE D'EFFLUENTS, NOTAMMENT D'EFFLUENTS DE TANNERIE, COMPRENANT DES SELS DE CHROME			
(57) Abstract			
<p>The present invention relates to a method for treating effluents, especially the effluents from leather tanneries, containing chrome salts, i.e. the salts of chromium having a (III) oxidation degree, characterized in that the supplied effluents or those having a pH that is lower than 6 undergo an electrochemical reaction in a reactor comprising an anode and a cathode in such a way that the chromium having a (III) oxidation degree is transformed into chrome having a (VI) oxidation degree, and in that the treated effluents are recovered. The treatment method is followed in an advantageous manner by a method for recovering the hexavalent chromium by means of selective extraction in an appropriate solvent medium followed by a reduction of the hexavalent chromium into trivalent chromium.</p>			
(57) Abrégé			
<p>La présente invention concerne un procédé de traitement d'effluents contenant des sels de chrome notamment du chrome de degré d'oxydation (III), en particulier des effluents de tanneries, caractérisé en ce qu'on soumet lesdits effluents, amenés ou étant à un pH inférieur à 6, dans un réacteur comprenant une anode et une cathode, à une réaction électrochimique de telle manière que le chrome de degré d'oxydation (III) soit transformé en chrome de degré d'oxydation (VI), et en ce qu'on récupère lesdits effluents traités. Ce procédé de traitement est avantageusement suivi d'un procédé de récupération du chrome hexavalent, notamment au moyen d'une extraction sélective en milieu solvant approprié suivie d'une réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent.</p>			

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**PROCEDE DE TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE D'EFFLUENTS,  
NOTAMMENT D'EFFLUENTS DE TANNERIE, COMPRENANT DES SELS  
DE CHROME**

La présente invention concerne un procédé de traitement  
5 d'effluents, notamment les effluents de tanneries, comprenant des sels  
de chrome, permettant une bonne récupération du chrome et la  
destruction des polluants organiques contenus dans lesdits effluents.

Elle a également pour objet un procédé de traitement mettant en  
œuvre une étape subséquente de récupération du chrome pour éventuel  
10 recyclage dans l'industrie, notamment pour le tannage des cuirs.

Les sels de chrome trivalents sont utilisés pour tanner les peaux  
d'animal et les transformer en cuir. Le chrome trivalent s'insère entre les  
fibres de collagène et les réticule en formant des complexes avec les  
sites anioniques des chaînes polypeptides.

15 Le tannage par les sels de chrome conduit à un cuir possédant  
d'excellentes caractéristiques physico-chimiques, notamment souplesse,  
résistance à la déchirure et grande résistance thermique (dénaturation de  
la peau au-dessus de 100 °C seulement). Seuls quelques cuirs spéciaux  
sont encore fabriqués avec des tannins organiques naturels ou  
20 synthétiques.

Les bains de tannage sont assez fortement concentrés en  
chrome, typiquement 20 g/litre. Au cours d'une opération de tannage, le  
cuir en absorbe environ 60 %. Les effluents peuvent donc contenir  
jusqu'à 8 g/litre de chrome, de façon plus habituelle environ 2 g/litre. Le  
25 bain usé peut être recyclé et rechargé en sel de chrome, soit pour une  
nouvelle opération de tannage soit au cours d'un prétraitement de  
picklage. Cependant la qualité du cuir n'est pas aussi bonne si le bain  
contient un effluent recyclé. En effet au cours des opérations de  
recyclage, le bain accumule des sels minéraux et des composés  
30 organiques dont la teneur doit être limitée et contrôlée pour obtenir un  
cuir de qualité satisfaisante. Une purge est nécessaire, qui constitue

l'essentiel de l'effluent avec les eaux de rinçage éventuellement. Il est classique de recycler 50 % d'un bain usé. Dans les unités modernes un recyclage à 80 % du bain usé est possible. Mais toutes les unités n'ont pas de dispositif de recyclage. La précipitation du chrome et sa

5 récupération constituent une alternative au recyclage du bain usé, ou un complément selon le cas. Les effluents contenant du chrome sont traités par une base qui précipite le chrome trivalent, redissous dans l'acide sulfurique dilué et réutilisés (*Tanneries and the Environment, A technical guide to reducing the environmental impact of tannery*

10 *operations. United Nations Publication 1991, United Nations Environment Programme (UNEP), Industry and Environment Office (IEO), 39 quai André Citroën, 75739 Paris Cedex 15).*

Le bain usé, la purge et les eaux de rinçage constituent donc l'effluent des tanneries, qui contient toujours une quantité importante de

15 chrome, des sels minéraux et des composés organiques tels que graisses et protéines. Le tableau suivant fournit une composition type d'un bain usé de tannerie au chrome, hors composés organiques. Son pH est voisin de 3,5.

ions :	Na <sup>+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	HCOO <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>
20 conc. g/litre:	37	8	1,7	1	13	40	15

Tableau : Concentration type en ions minéraux d'un effluent de tannerie.  
 Référence : *T.F. O'Dwyer & B.K. Hodnett, J. chem. Tech. Biotechnol., 1995, 62, 30-37.*

Bien que ce ne soit pas toujours effectué, il est utile de récupérer

25 le chrome présent, à la fois pour des raisons économiques et pour une raison de protection de l'environnement. La méthode la plus courante pour éliminer le chrome des effluents consiste à le précipiter par augmentation du pH vers 8-9. Cette augmentation est obtenue par addition de chaux ou de magnésie, il se forme du trihydroxyde de

30 chrome Cr(OH)<sub>3</sub>, du chromite de magnésium MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou du chromite de calcium CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> très peu solubles et du sulfate de calcium peu soluble.

Le précipité peut être filtré et lavé puis traité par  $H_2SO_4$  pour reformer une solution de sulfate de chrome. Il est possible également de le laisser simplement décanter. Pour cette opération, plus économique, la chaux est meilleure. Mais le précipitant le plus intéressant est la magnésie, car son utilisation évite la formation d'une grande quantité de sulfate de calcium précipité. Le précipité, traité par l'acide sulfurique dilué, fournit une solution de sulfate de chrome contenant 20 - 90 g/litre qui peut être réutilisée pour le tannage. Toutefois, la solution de sulfate de chrome ainsi récupérée contient toujours d'autres ions présents dans le précipité ou dans le liquide interstitiel et des impuretés organiques. Il ne permet pas un tannage d'aussi bonne qualité que celui obtenu à partir du sulfate basique de chrome pur. Il est d'autre part préférable de traiter le filtrat et les eaux de rinçage pour détruire les composés organiques présents souvent malodorants, avant de le rejeter à la rivière ou dans les bassins de décantation.

Divers procédés ont été proposés pour récupérer de façon plus sélective le chrome présent dans le solide filtré. Une des solutions consiste à adsorber le chrome III sur des résines échangeuses de cations et à l'éluer en l'oxydant en acide chromique soluble à l'aide d'eau oxygénée (*G.A. Sleater & D. H. Freeman, Analytical Chemistry 1970, 42, 1666*). Cette méthode nécessite de larges excès de  $H_2O_2$  et n'est pas industrialisable. Le principe de la méthode, a été repris et appliqué aux effluents de tannerie par T. F. O'Dwyer et B. K. Hodnett (déjà cité). Dans ce procédé le Cr(III) de l'effluent est d'abord adsorbé sur une résine échangeuse de cations, puis oxydé en Cr(VI) par du persulfate d'ammonium à  $100^\circ C$  ou par de l'hypochlorite de sodium (eau de Javel) à température ordinaire. Ce procédé présente l'avantage de détruire certains ions gênants comme les ions formiate. Le Cr(VI) peut être converti en Cr(III) par réduction, les auteurs proposent le méthanol comme réducteur mais n'indiquent pas comment isoler du sulfate de chrome pur. Cependant le procédé nécessite un grand excès d'oxydant, prend beaucoup de temps et consomme vraisemblablement beaucoup de résine échangeuse de cations, surtout si la résine est dégradée lors de l'oxydation.

Or il est connu que les solutions acides de Cr(III) peuvent être transformées en solutions de Cr(VI) par oxydation électrochimique. Mais les procédés actuellement décrits utilisent tous des membranes échangeuses d'ions pour séparer le compartiment anodique, où se produit l'oxydation du chrome, du compartiment cathodique, où le Cr(VI) pourrait se réduire (J. L. Pillaud, C. Roulph & M. Rumeau, *Galvano-organo - Traitements de surface*, N°585, avril 1988, p. 333).

Cependant, une membrane échangeuse d'ions devrait être en matériau perfluoré, coûteux, pour résister à l'oxydation. Les membranes échangeuses de cations, type "Nafion" risquent d'être rapidement "colmatées" par les ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Les membranes échangeuses d'anions sont moins sélectives et probablement aussi, peu durables. Or dans les conditions de concentration correspondant au traitement des effluents de tannerie (traitement des précipités ou des effluents bruts), on a constaté qu'il était possible d'oxyder le chrome III en chrome VI à l'anode, et de réduire l'eau (ou les protons) en hydrogène à la cathode, sans utiliser de membrane ou d'autre séparateur, et sans réduction notable du chrome VI en chrome III à la cathode.

L'objet de la présente invention est de proposer une méthode originale de traitement électrochimique des effluents de tannerie en vue d'oxyder quantitativement le chrome trivalent en chrome hexavalent et de détruire simultanément les composés organiques oxydables. Le procédé proposé s'applique aussi bien à l'effluent brut ou au précipité obtenu à l'aide de chaux ou de magnésie, à condition que le pH du milieu ait été ajusté à une valeur pas trop basique au départ ( $\text{pH} < 5$ ) si cela est nécessaire. Une fois le traitement électrochimique réalisé, le chrome hexavalent est récupéré par un procédé approprié. Il reste une solution qui ne contient plus que des ions minéraux compatibles avec les rejets industriels. Le chrome hexavalent obtenu peut être utilisé comme tel dans les bains de chromage ou transformé en dérivé du chrome trivalent utilisable en tannerie.

L'invention concerne donc en premier lieu un procédé de traitement d'effluents, notamment des effluents de tannerie, comprenant du chrome de degré d'oxydation III, caractérisé en ce qu'on soumet lesdits effluents, amenés ou étant à un pH inférieur à 6, dans un  
5 compartiment comprenant une anode et une cathode, à une réaction électrochimique de telle manière que le chrome de degré d'oxydation III soit transformé en chrome de degré d'oxydation VI et en ce qu'on récupère lesdits effluents traités.

De préférence, on utilise une cathode de faible surface  
10 relativement à l'anode en milieu relativement acide ( $\text{pH} < 4$ ) de telle manière que la réduction de l'eau s'effectue préférentiellement à la réduction du chrome VI. L'effet observé peut s'expliquer par le fait que le champ électrique au voisinage de la cathode repousse les ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Ceux-ci ne peuvent parvenir à la cathode que par  
15 diffusion, phénomène limité par la faible concentration en chrome total. Il est connu également que la réduction du chrome VI en chrome III est difficile alors que la réduction de l'eau ou celle des protons solvatés est facile sur les matériaux à faible surtension d'hydrogène comme le platine.

20 Selon un premier aspect de la présente invention, le réacteur électrochimique apte à transformer les dérivés de chrome trivalent en chrome hexavalent n'est pas muni de membranes échangeuses d'ions ou d'autres séparateurs. Il s'agit donc d'un compartiment unique.

Selon une variante préférée, la réaction électrochimique est  
25 effectuée à une température comprise entre environ 50 et 100°C, avantageusement entre environ 80 et 95 °C.

Le milieu réactionnel présente de préférence un pH inférieur à 4 et supérieur à 2.

Selon une autre variante préférée, le rapport entre la surface  
30 active de la cathode et la surface active de l'anode est compris entre 1/100 et 20/100. L'anode peut se présenter sous la forme d'un cylindre

en déployé par exemple de titane platiné et la cathode peut se présenter sous la forme d'un cylindre en déployé, par exemple de titane. Ces anodes et cathodes sont de mailles appropriées qui peuvent être déterminées par l'homme du métier. Par exemple, l'anode peut être de

5 maille F et la cathode de maille N.

Dans le cas d'effluents de tannerie, la concentration en chrome varie habituellement entre 1 g à 8 g de chrome par litre. Cependant, l'invention n'est pas limitée à cette variante et d'autres concentrations de chrome peuvent être envisagées selon la nature et l'origine des

10 effluents.

Le courant appliqué est en partie fonction de la durée de l'électrolyse. L'homme du métier pourra adapter ces paramètres en fonction de la nature de l'effluent. On notera néanmoins qu'une électrolyse de courte durée avec des courants faibles permet d'obtenir

15 un meilleur rendement faradique mais au détriment du rendement chimique. Il conviendra dans une application industrielle d'adapter les paramètres de ce procédé en fonction de la quantité de chrome résiduelle présente dans l'effluent. L'intensité du courant est généralement comprise entre 2 et 10 A par litre et la durée de la

20 réaction électrochimique est de quelques heures.

Selon une autre variante du procédé, celui-ci comprend une étape préalable dans laquelle les effluents sont soumis à une étape de précipitation du chrome de degré d'oxydation III, récupération du précipité qui est redissous en milieu acide pour électrolyse subséquente.

25 Comme cela a été indiqué dans la description de l'art antérieur, la méthode la plus courante pour effectuer cette précipitation consiste à augmenter le pH dans la zone d'environ 8-9. Cette augmentation est obtenue par addition de chaux ou de magnésie, il se forme du trioxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  du chromite de magnésium  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  ou du chromite de calcium  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  très peu solubles et du sulfate de calcium peu

30 soluble. Le précipité peut être filtré et lavé puis traité par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour reformer une solution de sulfate de chrome. Il est possible également de le laisser simplement décanter. On préfère pour cette précipitation



utiliser la chaux  $\text{CaO}$  ou la magnésie  $\text{MgO}$ . Mais selon une variante préférée, on utilise la magnésie qui évite la formation d'une grande quantité de sulfate de calcium précipité. Le précipité, traité par l'acide sulfurique dilué fournit une solution de sulfate de chrome qui est ensuite soumise au procédé selon l'invention tel qu'il a été décrit précédemment.

Les rendements chimiques d'oxydation du chrome III en chrome VI sont très élevés, de l'ordre de 90 % et même supérieurs à 95 %.

L'invention a ainsi démontré qu'il était possible de transformer efficacement des solutions de sels de chrome présentes dans les effluents.

Mais l'invention n'est pas limitée à cet aspect tel qu'il vient d'être décrit. En effet, elle a également pour objet un procédé de traitement qui comprend une étape subséquente de récupération du chrome trivalent à partir du chrome hexavalent formé suite à la réaction électrochimique.

L'invention concerne donc un procédé de traitement d'effluents par une réaction électrochimique telle que décrite ci-dessus suivie d'une étape de récupération du chrome hexavalent.

Selon une variante la précipitation s'effectue sous forme de chromates insolubles ; seuls les chromates de baryum et de plomb sont très insolubles. Il est possible d'éliminer quantitativement le  $\text{Cr(VI)}$  par précipitation de  $\text{PbCrO}_4$  à l'aide de  $\text{Pb(NO}_3)_2$ , mais une telle procédure risque de laisser du plomb dans la solution, ce qui n'est pas une voie satisfaisante pour l'environnement.

Une autre variante préférée dans le cadre de la présente invention consiste à réaliser une extraction sélective de l'acide chromique obtenu ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) par des solvants organiques appropriés en milieu acide. Le pH étant inférieur ou égal à 3, par exemple voisin de 1.

Selon un mode de réalisation pratique, on acidifie la solution d'électrolyse au pH approprié par l'acide sulfurique et on la met en présence d'un solvant organique qui permet une extraction presque totale de l'acide chromique dans la phase organique.

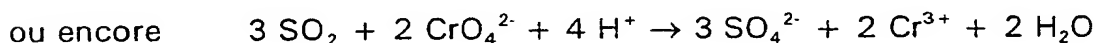
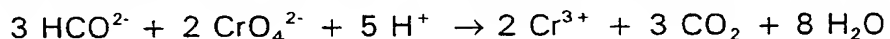
Parmi les solvants organiques convenant, on cite les solvants basiques au sens de Lewis et peu solubles dans l'eau. Par exemple, le trioctylamine, le tributylphosphate, l'hydroxyde de tetrabutylammonium éventuellement avec un co-solvant du type hydrocarbure volatil.

5 Parmi ces co-solvants, on préfère les hydrocarbures pétroliers.

Selon une autre variante avantageuse du procédé selon l'invention, celui-ci comprend également une étape de récupération du chrome trivalent à partir du chrome hexavalent formé suite à la réaction d'électrolyse.

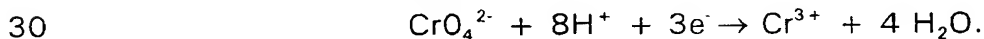
10 On peut en premier lieu effectuer la mise en contact de la solution organique avec une solution acide (par exemple l'acide sulfurique dilué), en présence d'un réducteur, de manière à réduire le chrome hexavalent en chrome trivalent qui passe en solution aqueuse sous forme de sel de chrome par exemple, sulfate de chrome. Parmi les réducteurs convenant  
15 dans le cadre de la présente invention, on cite les réducteurs organiques tels que l'acide formique, le méthanol ou les réducteurs inorganiques tels que le dioxyde de soufre, le bisulfite de sodium en milieu aqueux pour former directement le sulfate de chrome  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  en solution ou un sulfate basique de chrome, pour recyclage éventuel. Il est  
20 avantageux d'utiliser un réducteur dont le produit d'oxydation soit gazeux tel que le gaz carbonique ou compatible tel que les anions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

On peut schématiser les réactions selon les équations suivantes :



25 La dernière réaction présente l'avantage évident de fournir directement le sulfate de chrome III pur. Le dioxyde de soufre est un produit industriel.

Il est également possible d'envisager une réduction électrochimique telle que :



On peut également ajouter à la solution aqueuse d'acide chromique du chlorure de sodium ce qui rend l'extraction du chrome (VI) quantitative en une seule opération, mais il peut être gênant de devoir rejeter un effluent chargé en sel. Selon une autre possibilité, on ajoute  
5 du sulfate de sodium si la solution utilisée n'en contient pas suffisamment.

Dans le cas où la solution résultante comprend le sulfate de chrome, elle peut être directement recyclée dans le procédé de tannage du cuir par exemple.

10 A titre d'illustration, la figure unique jointe à la présente description décrit une vue schématique d'un réacteur électrochimique permettant de réaliser le procédé de traitement selon l'invention.

Ce réacteur, notamment de type « Grignard », est déjà décrit dans « L'actualité chimique » du mois d'Octobre 1998, n° 10, Numéro  
15 spécial, L'électrochimie organique (partie II) dont les auteurs sont Muriel Mestre, Jean-François Fauvarque et Hatem Marzouk, pages 38-47.

Selon cette figure, le réacteur 1, à double enveloppe 2 à l'intérieur de laquelle circule un fluide refroidissant 3 et muni d'un agitateur 4 actionné par un moteur 5. L'anode 6 est un cylindre en  
20 déployé de métal disposé coaxialement autour de l'agitateur et la cathode (non figurée), est placée coaxialement à l'agitateur autour de celui-ci de façon que la surface de la cathode soit de faible surface par rapport à celle de l'anode. L'anode est reliée à un générateur 7.

L'invention a été décrite de façon générale, et est maintenant  
25 illustrée par des exemples de réalisation donnés à titre indicatif.

#### Exemple 1

Le réacteur électrochimique est schématisé sur la figure, il est constitué par un réacteur thermostatique à double enveloppe de type  
30 "Grignard" commercial, muni d'un agitateur à hélices en Téflon.

Le volume traité est de 1 litre et contient initialement une solution de sulfate de chrome (III)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  à raison de 2 g à 8 g de chrome par litre. Le pH est ajusté à 3 par addition d'acide sulfurique.

L'anode est un cylindre en déployé de titane platiné "Degussa" de  
5 maille F de rayon 47,7 mm, de hauteur 100 mm, de surface apparente  $6,6 \text{ dm}^2$ , la cathode placée au centre, entourant la tige de l'agitateur est un cylindre en déployé de titane "Degussa" de maille N, de rayon 6 mm, de hauteur 80 mm, de surface apparente  $0,41 \text{ dm}^2$ .

Une série d'expériences a été effectuée à densité de courant et  
10 température variables et a montré que de bonnes conditions d'électrolyse étaient voisines de :

- température de 80 à 95°C,
- courant 2 à 10 A,
- concentration initiale de 2 à 8 g/l.

15 Dans ces conditions une électrolyse pendant 4 heures, faisant passer une quantité de courant de 4 faradays par  $\text{Cr}^{3+}$  (soit un excès de 33%) permet d'obtenir un rendement chimique supérieur à 95 % en acide chromique soluble (le pH devient voisin de 1). La tension aux bornes ne dépasse jamais 6 V.

20 On a ainsi démontré qu'il était possible de transformer efficacement des solutions de sulfate de chrome en mélange d'acide sulfurique et chromique.

On a ensuite appliqué la méthode à un effluent de tannerie au chrome selon la procédure décrite dans l'exemple 2.

25

### Exemple 2

La solution initiale est utilisée telle que fournie, elle est trouble et de couleur bleu verte. La quantité de chrome présente est de 1,954 g/l. Elle contient des ions chlorure, sulfate, formiate en quantité non  
30 précisée mais voisine de :

- $\text{Cl}^-$  : 1 M
  - $\text{SO}_4^{2-}$  : 0,5 M
  - $\text{HCO}_2^-$  : 0,25 M
- (pH initial de 3,23)

et d'autres composés organiques non identifiés. La solution est placée dans le réacteur précédent, maintenue à 80 °C et électrolysée pendant 270 minutes sous 5,5 A, la tension aux bornes reste comprise entre 4,7 et 5,4 volts. Au début de l'électrolyse, il y a formation d'une mousse qui disparaît par la suite. Cette mousse provient probablement de la présence d'acides gras dans le milieu, provenant de la graisse des peaux. Ces produits tensioactifs semblent oxydés au cours de l'électrolyse. La présence de chlorures et du milieu acide induit la formation de chlore qui est entraîné par un courant d'air et absorbé dans la soude. A la fin de l'électrolyse, la solution ne contient plus que :

- $5 \cdot 10^{-4}$  g de Cr(III) en solution,
- et 1,737 g de Cr(VI) ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) en solution.

Le reste de chrome est contenu dans un dépôt adhérent à la cathode (0,94 g de dépôt) contenant environ 20 % de chrome, ce dépôt (chromite de magnésium ou de calcium très probablement) se dissout dans l'acide sulfurique et la solution obtenue peut être ajoutée à l'électrolyse suivante. La solution en fin d'électrolyse est jaune clair, parfaitement transparente de pH 4,14 (ce pH est un peu élevé et pourrait avantageusement être diminué par addition d'un peu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Le rendement chimique d'oxydation du chrome III en chrome VI atteint dans cet exemple 89 % (sans compter le chrome III récupérable dans le dépôt), le rendement faradique cependant est faible (11%). Cela tient à l'oxydation simultanée des matières organiques présentes (formiates, oxalates, graisses et protéines solubles) et des ions chlorure.

25

### Exemple 3

Un litre d'effluent de tannerie, contenant 1,97 g de chrome est électrolysé dans le même appareil pendant 320 minutes sous 7 ampères à 95°C. La tension reste comprise entre 5,7 et 5,9 volts, les mêmes phénomènes quantitatifs sont observés : formation de mousse au début de l'électrolyse puis sa disparition, production de chlore, passage d'une solution turbide bleu-vert à une solution jaune clair transparente, formation d'un dépôt à la cathode (1,06 g).

A la fin dans la solution il reste :

- moins de  $10^{-3}$  g de Cr(III) en solution
- il s'est formé 1,67 g de Cr(VI) (85%)

(le reste de chrome est présent dans le dépôt)

- 5        Le pH final est de 5,3 et le rendement faradique est de 7 %. En solution, le rapport Cr(VI)/Cr(III) est supérieur à 1000.

- Une électrolyse de plus courte durée (240 minutes) à courant plus faible (3 A) permet d'obtenir un meilleur rendement faradique (17 %) mais au détriment du rendement chimique (65 %). Il reste alors du Cr(III)
- 10    en solution (0,632 g sur 2 g initiaux). Dans une application industrielle, il conviendrait selon les techniques bien connues d'optimiser le procédé en fonction de la quantité de chrome résiduelle tolérable dans l'effluent.

- Les exemples précédents concernent les traitements d'effluents bruts; il est évident qu'il est possible au préalable de précipiter le Cr(III)
- 15    contenu dans l'effluent au moyen de magnésie  $MgO$ , puis de redissoudre le précipité dans l'acide sulfurique dilué et d'électrolyser la solution obtenue pour transformer le Cr(III) en Cr(VI) comme décrit dans l'exemple 4.

20    Exemple 4

- A un litre de rejet de bain de tannage, on ajoute 4g de magnésie, il se forme un précipité de  $MgCr_2O_4$ , le pH de la solution monte à 9,5. Le précipité est séparé par filtration, redissous par  $H_2SO_4$  et le volume de la solution ajusté à un litre. La solution obtenue contient 2,07 g de chrome
- 25    et présente un pH de 2,75. Cette solution est électrolysée pendant 260 minutes sous 6 ampères à 90°C. Pendant l'électrolyse la tension varie entre 7,6 et 8,4 volts. A la fin de l'électrolyse la solution contient 0,215 g de Cr (III) et 1,835 g (90 %) de Cr (VI), son pH est de 1,5.

- Il est naturellement possible d'opérer des électrolyses similaires
- 30    sur des solutions plus concentrées. Cet exemple montre que le procédé est efficace même sur des solutions diluées. Il est également possible d'ajouter du sulfate de sodium à la solution pour réduire la tension d'électrolyse. Dans un procédé plus industriel de telles conditions seraient naturellement atteintes.

L'exemple 5 suivant démontre la faisabilité de l'extraction de l'acide chromique puis sa réduction.

#### Exemple 5

- 5 Une solution aqueuse d'acide chromique à 4,33 g de chrome par litre (50 ml) est acidifiée par 1 ml d'acide sulfurique concentré. La solution est extraite deux fois par 30 ml de tributylphosphate, la solution organique se colore en jaune.

- 10 Le chrome (VI) résiduel dans la phase aqueuse est dosé par potentiométrie au moyen d'une solution de sel ferreux. On trouve 0,086 g de chrome par litre. L'extraction a donc extrait plus de 98 % du chrome (VI) présent dans la solution.

- 15 (Remarque : l'addition de chlorure de sodium dans la phase aqueuse rend l'extraction du chrome(VI) quantitative en une seule opération, mais il peut être gênant de devoir rejeter un effluent chargé en sel. Une autre possibilité consiste à ajouter du sulfate de sodium si la solution utilisée n'en contient pas assez.)

- 20 La solution organique ainsi obtenue (un peu plus de 60 ml) est traitée par 100 ml d'une solution 0,1 M de  $\text{NaHSO}_3$ , la solution organique se décolore. La phase aqueuse devient verte, signe de la présence de chrome (III). Le dosage du chrome dans la phase aqueuse fournit 0,205 g de chrome soit 94 % du chrome contenu dans la solution aqueuse initiale.

#### 25 Exemple 6

- Une solution contenant 4 g par litre de Cr (VI) est acidifiée par de l'acide sulfurique. On y ajoute 100 g par litre de chlorure de sodium. 30 ml de cette solution sont extraits par un mélange de 15 ml de tributylphosphate et de 15 ml d'éther de pétrole (40-70°C). Il ne reste  
30 plus de chrome dosable dans la solution aqueuse. Dans une première opération, les 30 ml de phase organique sont traités par 3 ml de soude 7 M. Le chrome passe intégralement en solution aqueuse sous forme de chromate de sodium.

La phase organique est réutilisée pour une nouvelle extraction de 30 ml de la solution aqueuse initiale, puis traitée par une quantité stœchiométrique de  $\text{NaHSO}_3$  (80 mg) dissous dans 6 ml de solution d'acide sulfurique de pH 1. Le chrome repasse intégralement en solution aqueuse sous forme de sulfate de chrome (III) à une concentration voisine de 20 g par litre, telle qu'elle est utilisée en tannerie.



### REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'effluents contenant des sels de chrome notamment du chrome de degré d'oxydation III, en particulier des effluents de tanneries, caractérisé en ce qu'on soumet lesdits effluents, amenés ou étant à un pH inférieur à 6, dans un réacteur comprenant une anode et une cathode, à une réaction électrochimique de telle manière que le chrome de degré d'oxydation III soit transformé en chrome de degré d'oxydation VI, et en ce qu'on récupère lesdits effluents ainsi traités.
2. Procédé de traitement d'effluents selon la revendication 1, caractérisé en ce que la surface active de la cathode est inférieure à la surface active de l'anode de telle manière que la réduction de l'eau s'effectue, préférentiellement à la réduction du chrome VI.
3. Procédé de traitement d'effluents selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit réacteur est de type à compartiment unique ne comprenant pas de membrane ou autre séparateur interposé entre l'anode et la cathode.
4. Procédé de traitement d'effluents selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'oxydation électrochimique est conduite à une température comprise entre 50 et 100°C, de préférence entre 80 et 95°C.
5. Procédé de traitement d'effluents selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que préalablement à l'étape de réaction d'oxydation électrochimique, les effluents sont soumis à une étape de précipitation du chrome de degré d'oxydation III et récupération du précipité qui est redissout en milieu acide pour électrolyse subséquente.
6. Procédé de traitement d'effluents selon la revendication 5, caractérisé en ce que la précipitation est effectuée au moyen de CaO ou MgO.
7. Procédé de traitement d'effluents selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le chrome de degré VI est récupéré par précipitation ou extraction.
8. Procédé de traitement d'effluents selon la revendication 7, caractérisé en ce que le chrome de degré d'oxydation VI est récupéré par extraction sélective en milieu solvant approprié à un pH inférieur ou égal à 3.

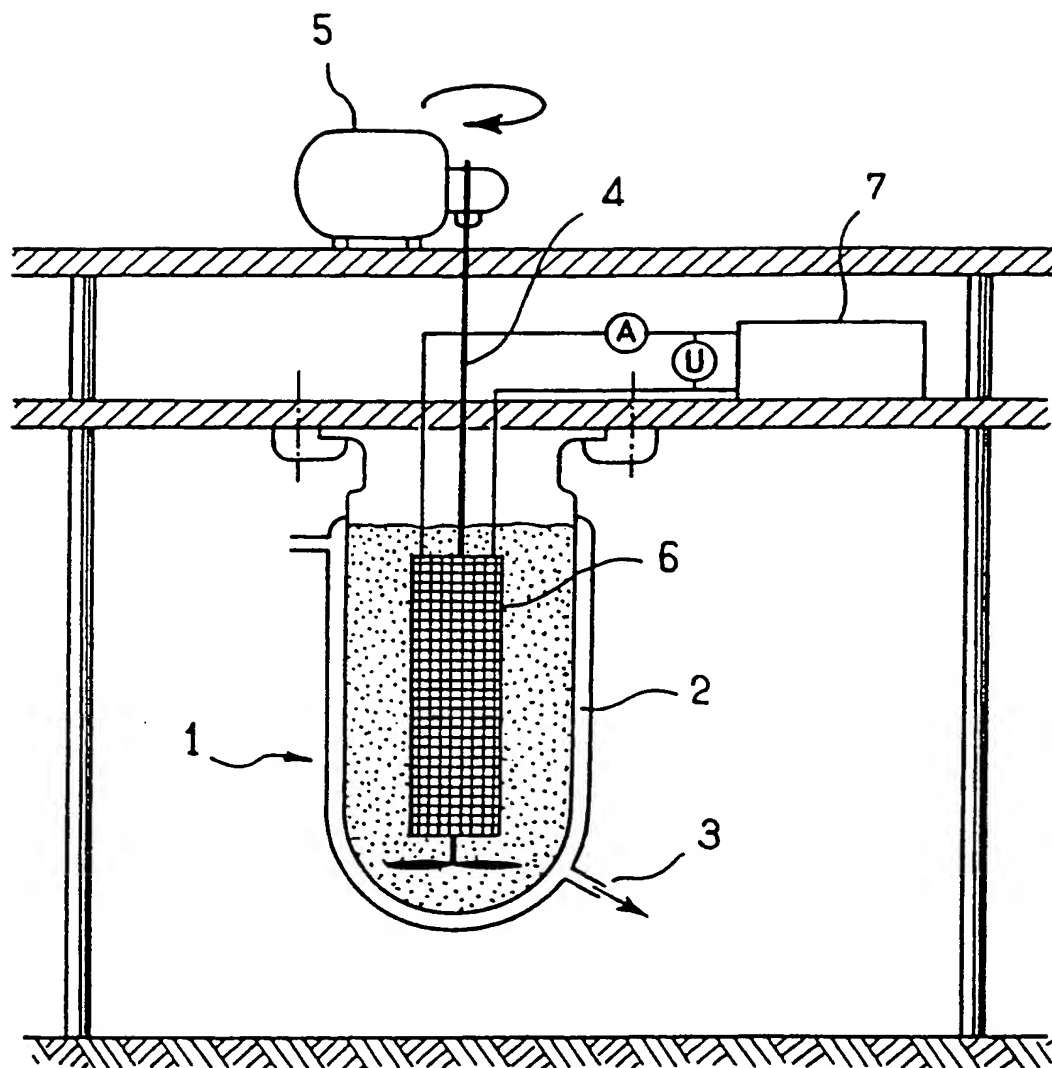
9. Procédé de traitement d'effluents selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi le trioctyl amine, le tributylphosphate, l'hydroxyde de tétrabutylammonium, éventuellement en présence d'un hydrocarbure volatil.

- 5           10. Procédé de traitement d'effluents selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le chrome VI est réduit en chrome III en solution acide en présence d'un réducteur.

- 10           11. Procédé de traitement d'effluents selon la revendication 10, caractérisé en ce que le réducteur est choisi parmi les réducteurs organiques tels que l'acide formique, le méthanol, les réducteurs inorganiques tels que le dioxyde de soufre, le bisulfite de sodium.

- 15           12. Procédé de traitement d'effluents selon la revendication 11, caractérisé en ce que le réducteur est le dioxyde de soufre ou le bisulfite de sodium en milieu aqueux pour former directement le sulfate de chrome  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  en solution ou un sulfate basique de chrome, pour recyclage éventuel.

1 / 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00821

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C02F1/46 C02F9/00 C14C3/32 C01G37/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F C14C C01G C25C C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 616 304 A (BEDI RAM DEV ET AL) 26 October 1971 (1971-10-26) EN PARTICULIER COLONNE 5, LIGNES 11-55	1-3
X	US 5 045 162 A (HERBST HANS ET AL) 3 September 1991 (1991-09-03) EN PARTICULIER COLONNE 3, LIGNES 55-57	1,4
A	US 4 462 911 A (SAMHABER FRIEDRICH) 31 July 1984 (1984-07-31) the whole document	1,10
A	US 5 211 853 A (JACKSON JOHN R ET AL) 18 May 1993 (1993-05-18) REVENDEICATION 1 ET COLONNE 11, LIGNES 38-43	1,5,10
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 2000

Date of mailing of the international search report

13/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Devisme, F